

A SZEGEDI
TUDOMÁNYEGYETEM KÖZLEMÉNYEI

A TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAKOSZTÁLY KÉMIAI ÉS FIZIKAI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTIK: BRUCKNER GYÖZŐ, FRÖHLICH PÁL, KISS ÁRPÁD, SZÉLL KÁLMÁN ÉS SZABÓ ZOLTÁN

ACTA
CHEMICA ET PHYSICA

II. KÖTET

1. FÜZET



S Z E G E D, 1 9 4 8.

KIADJA:

A SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Felelős szerkesztő: Dr. Kiss Árpád

50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

SECTIO SCIENTIARUM NATURALIUM: PARS CHEMICA ET PHYSICA
CURANT: V. BRUCKNER, P. FRÖHLICH, Á. KISS, K. SZÉLL
ET Z. SZABÓ

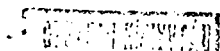


ACTA CHEMICA ET PHYSICA

TOMUS II.
FASC. 1.

SZEGED, 1948.

EDITIT
UNIVERSITAS SZEGEDIENSIS



Über die Photoelektronen der Gelatine-Farbstoffphosphore.

Von LAJOS GOMBAY (Szeged, Ungarn).

1. Einleitung.

Millikán¹ stellte fest, dass die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Na und Li gleich der Differenz der Anregungsgrenzen des Photoeffektes ist. Hieraus folgerte er, dass die freien Elektronen der Metalle beim Photoeffekt entrissen werden. P. Lukirsky und S. Prilezaev² untersuchten mehr Metalle, und bewiesen, dass die Gleichung

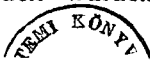
$$h\nu_1 - h\nu_2 = e k_{1,2};$$

wobei $h\nu_1$ bzw. $h\nu_2$ die Anregungsgrenzen, und $k_{1,2}$ die Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei Metallen bedeutet, stets erfüllt ist. Aus dieser Tatsache schliessen sie, dass die Träger des normalen Photoeffektes bei Metallen im Bereich der optischen Wellenlängen die nämlichen Elektronen sind, welche deren Leitfähigkeit bedingen. Von der Natur dieser Elektronen kann man mit Hilfe dieser Gesetzmässigkeit nicht mehr wissen, als man aus der Theorie der Leitfähigkeit der Metalle weiss.

Wenn man diese Frage bei den Gelatine-Farbstoffphosphoren erörtern will, darf man nicht ausser acht lassen, dass die Leitfähigkeit der Gelatine-Farbstoffphosphore verwickelter³ ist, als die Leitfähigkeit der Metalle. Man kann bei Gelatine-Farbstoffphosphoren nicht genau wissen, ob eine Elektronen- oder Ionenleitfähigkeit vorhanden ist. Obwohl eine Abscheidung der Materie nicht zu beobachten ist, ist es doch nicht möglich, hieraus auf die Natur der Leitfähigkeit zu schliessen, da die Gelatine-Farbstoffphosphore, besonders die entwässerten⁴, sehr schlechte Leiter sind. Wenn die Anregungsgrenze des Lichtelektrischen Effektes auch bei Gelatine-Farbstoffphosphoren gerade die Ablösearbeit der Elektronen bestimmt, dann kann man folgern: auch hier werden dieselben Elektronen entrissen, welche deren Leitfähigkeit bedingen.

2. Methode und Versuchsanordnung.

Es wurde die Methode des verzögernden elektrischen Feldes im spärlichen Kondensator angewandt. Wenn die als Sender gebrauchte innere Kugel gegenüber dem Auffänger (der äusseren Kugel) genügend angenähert als Punkt behandelt werden kann, kehren bei angelegter



verzögernder Potentialdifferenz V alle Elektronen mit der Anfangsenergie $\frac{1}{2}mv^2$, welche die Bedingung

$$eV \geq \frac{1}{2}mv^2$$

erfüllen, auf die innere Kugel zurück. Elektronen mit der Anfangsenergie

$$eV < \frac{1}{2}mv^2$$

erreichen immer die äussere Kugel.

Bei meiner Versuchsanordnung war das Verhältnis der Halbmesser der Kugeln 10:1. Man kann zeigen⁵, dass in diesem Fall sämtliche Elektronen bei verzögernder Potentialdifferenz

$$eV = 0,99 \frac{1}{2}mv^2$$

die äussere Kugel erreichen, dagegen bei der Potentialdifferenz

$$eV = \frac{1}{2}mv^2$$

sämtlich zurückkehren.

Durch graphische Differentiation bekommen wir aus den Kurven Stromstärke-verzögerndes Feld mit einer Genauigkeit von 1% die wahre Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen. Zur Bestimmung von Höchstgeschwindigkeiten ist diese Methode. ganz genau.

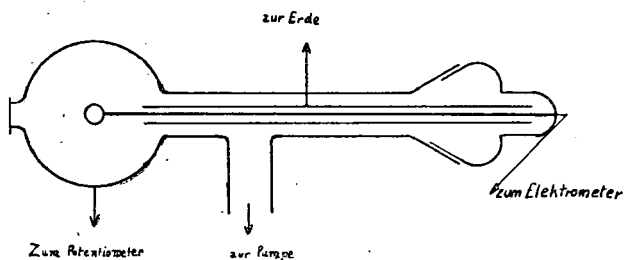


Fig. 1.

Eine von innen versilberte Glaskugel S (Fig. 1) diente als äussere Elektrode (Empfänger) des spärlichen Kondensators. Eine kleine Metallkugel M, auf der die Gelatine-Phosphorschicht aufgetragen war, bildete die innere Elektrode (Sender). Das Licht der Funkenstrecke wurde auf die Mitte des Senders fokussiert, um die Strahlung normal zur Oberfläche einfallen zu lassen. Übrigens war meine Versuchsanordnung und Messmethode dieselbe, wie bei meiner nächsten Arbeit.⁶

3. Messergebnisse.

Es wurde der Photostrom des Gelatine-Farbstoffphosphors mit der Konzentration 10^{-1} gr Rhodulin Orange N/cm³ trockene Gelatine gemessen. Die bei Bestrahlung mit $\lambda = 186 \text{ m}\mu$ und $\lambda = 214 \text{ m}\mu$

gewonnene Messergebnisse sind in Fig. 2 wiedergegeben. Mit Hilfe des Rückstroms und Sättigungsstroms bekommen wir aus den Kurven den Wert für die Kontaktpotentialdifferenz 2.2 Volt. Es werden alle gemessenen Resultate um die Kontaktpotentialdifferenz korrigiert, um die wahren Elektronengeschwindigkeiten zu ermitteln.

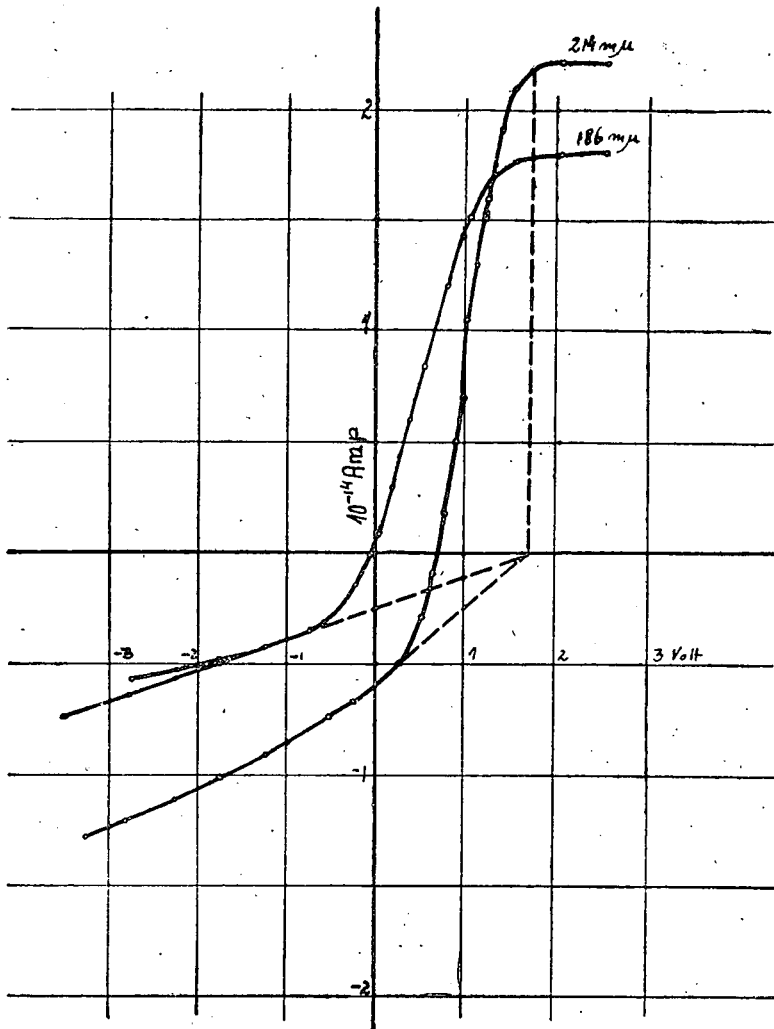


Fig. 2.

Nach Eliminierung des Rückstroms wurden die Kurven auf die gleiche Elektronenzahl (auf denselben Sättigungsstrom) reduziert. Die Resultate zeigen die Kurven der Fig. 3.

Die Kurven in Fig. 4 enthalten die Geschwindigkeitsverteilungen, die man aus den Kurven der Fig. 3. nach reduzieren auf die gleichen Höchstgeschwindigkeiten durch graphische Differentiation bekommt. In

dieser Figur bedeutet die Ordinate die Anzahl der Elektronen, und die Abszisse den Bruchteil der Höchstgeschwindigkeiten. Es ist leicht zu ersehen, dass die bei zwei verschiedenen Wellenlängen gewonnenen Geschwindigkeitsverteilungen verschieden sind: Die häufigsten Geschwindigkeiten sind bei $\lambda = 186 \text{ m}\mu$ etwas kleiner, bei $\lambda = 214 \text{ m}\mu$ etwas grösser, als die Hälfte der Höchstgeschwindigkeiten. Bei der Absorption von kürzeren Wellen emittiert der Gelatine-Farbstoffphosphor mehr Elektronen mit kleineren Geschwindigkeiten, als bei der Absorption der längeren Wellen.

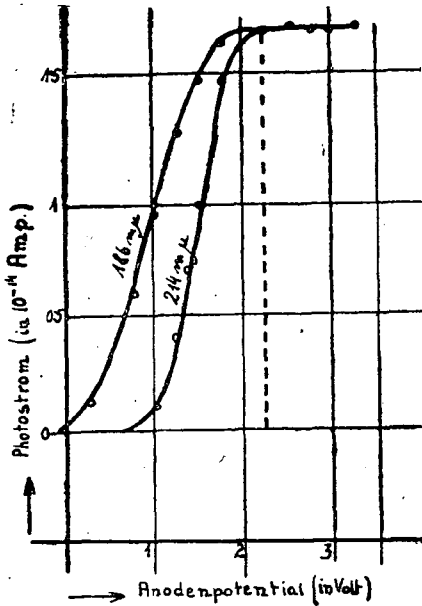


Fig. 3.

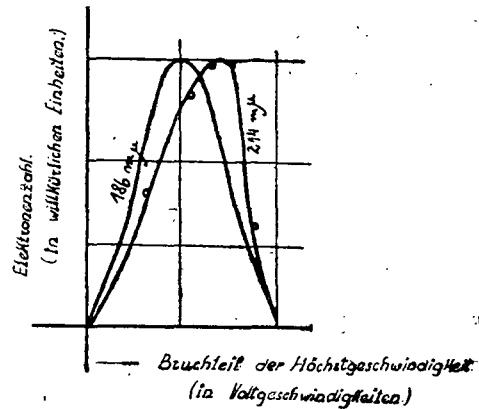


Fig. 4.

Um auch von der Natur der Photoelektronen etwas ermitteln zu können, wurde die Gleichung

$$h\nu_1 - h\nu_2 = ek_{1,2}$$

geprüft. Aus Fig. 2 ergibt sich die Kontaktpotentialdifferenz zwischen den untersuchten Gelatine-Farbstoffphosphor und der äusseren Kugel

$$k_1 = 2,2 \text{ Volt}$$

Aus der Einsteinschen Gleichung:

$$h\nu = eV + e\Phi$$

können wir das Austrittspotential Φ ausrechnen. Aus der Fig. 3. ist ersichtlich: die Höchstpotentiale der Elektronen $V_m = 2,3 \text{ Volt}$ bzw. $V_m = 1,55 \text{ Volt}$ bei $\lambda = 186 \text{ m}\mu$ bzw. $\lambda = 214 \text{ m}\mu$. So bekommen wir im Mittelwert $\Phi = 4,34 \text{ Volt}$, und die langweilige Grenze $\lambda' = 285 \text{ m}\mu$ oder $\nu' = 10,5 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ und die Anregungsgrenze $h\nu'_1 = 4,34 \text{ eVolt}$.

Als zweiter Sender wurde eine Kupferkugel gebrauchte. Bei meinen Messungen ergibt sich:

$$k_2 = 2,82 \text{ Volt}$$

$$\lambda'_2 = 310 \text{ m}\mu$$

$$\nu'_2 = 9,78 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$$

$$h\nu'_2 = 3,99 \text{ e Volt}$$

So bekommen wir $h\nu'_1 - h\nu'_2 = 0,65 \text{ e Volt}$

$$\text{und} \quad k_1 - k_2 = 0,62 \text{ Volt}$$

Die Zahlenwerte zeigen uns, dass die Differenz der Anregungsgrenzen des normalen Photoeffekts auch bei Gelatine-Farbstoffphosphoren innerhalb der Messfehlergrenzen die Kontaktpotentialdifferenz liefert. So können wir annehmen, dass auch bei den Gelatine-Farbstoffphosphoren dieselben Elektronen entrissen werden, die deren Leitfähigkeit bedingen.

4. Zusammenfassung.

Die Photoelektronen der Gelatine-Farbstoffphosphore wurde mit der Methode des verzögernden elektrischen Feldes im sphärischen Kondensator untersucht. Das Verhältnis der Halbmesser der Kugel war 10:1. Die Kontaktpotentialdifferenz war 2,2 Volt.

Es ergab sich, dass bei zwei verschiedenen Wellenlängen gewonnenen Geschwindigkeitsverteilungen verschieden sind: Die häufigsten Geschwindigkeiten sind bei $\lambda = 186 \text{ m}\mu$ etwas kleiner, bei $\lambda = 214 \text{ m}\mu$ etwas grösser, als die Hälfte der Höchstgeschwindigkeiten. Die Differenz der Anregungsgrenzen des normalen Photoeffekts liefert auch bei Gelatine-Farbstoffphosphoren die Kontaktpotentialdifferenz. So kann man annehmen, dass bei Gelatine-Farbstoffphosphoren dieselben Elektronen entrissen werden, die deren Leitfähigkeit bedingen.

Für die freundliche Anregung und für das ständige Interesse möchte ich auch an dieser Stelle dem Direktor des Instituts für Experimentalphysik Herrn Professor Fröhlich und Herrn Professor Pohl herzlichst danken. Die Erscheinung dieses Artikels wurde möglich durch die Unterstützung des Ungarischen Unterrichts- und Kultusministeriums, dafür bin ich Herrn Sectionchef Dr. Zoltán Zsebök, zum grossen Danke verpflichtet.

¹ Millikán: Phys. Rev. 7, 355 (1916)

² P. Lukirsky u. S. Prilezaev: ZS. f. Phys. 49, 236 (1928)

³ L. Gombay: Acta Chem. Min. et Phys. 7, 2, (1939) und Kolloid Z. 99, 1 (28) (1942).

⁴ L. Gombay: Kolloid Z. 100, 3, 350 (1942).

⁵ P. L. Lukirsky: ZS. f. Phys. 22, 355 (1924).

⁶ Wegen Platzmangel siehe meine nächste Arbeit. L. Gombay: Über den lichtelektrischen Effekt der Gelatinefarbstoffphosphore Acta chem. mineral et phys. 1948.

The Preexcitation of Gelatineous Dyestuffs.

by L. SZALAY (Szeged, Hungary).

I. Introduction.

A great amount of experimental work has already been done on the emission of the solid gelatineous solution of organic dyestuffs.¹ The interesting effect of preexcitation was covered by P. Fröhlich, working in collaboration with Z. Gyulai.² They illuminated a small part of the painted gelatine plate by an exciting light of great intensity and — when the phosphorescence emission ceased — they excited the whole plate by a light of much weaker intensity. They found that the preexcited small part of the plate phosphoresced much more intensively than its surroundings. The preexcited state of the plate remained for a considerable time after the preexcitation, some of the different substances showing the effect two or three hours later. Fröhlich and Gyulai studied the solid gelatineous solution of Rhodulin Orange N.

Mischung's investigations referring to the absorption of gelatineous paintphosphors showed an increasing absorption during the excitation.³ The influence of preexcitation manifests itself in an increased power of absorption and that of the influence of the preexcitation in the emission is the same. According to Mischung's opinion the intensive emission of the preexcited surface is due to the increased power of the absorption, for the preexcited surface takes up more energy than its surroundings,

It has been shown by Kautsky that the same effect can be found on Kautsky-phosphors.⁴ A similar effect on Lenard-phosphors was not observed at all.

This paper is an attempt to examine the preexcitation effect.

Apparatus and experimental procedure.

To describe the influence of the preexcitation on the emission of the paint I had to compare two surfaces having phosphorescences of different intensity. I used for the comparison an absorbing wedge filter.⁵ The gelatine wedge was put in a mounting. The mounting could be moved by a screw so that the transmission of the wedge could be varied in a familiar manner. By means of the wedge I made the intensive phosphorescence emission of the preexcited surface as weak as the emission of the surroundings.

I calibrated the wedge by a thermo-junction and I found that the change of the absorption is proportional with the thickness of the wedge taking the needed part of the wedge into consideration. Therefore the degree of the moving of the wedge is suitable for describing the intensity of the preexcitated state. To give a description of the preexcitation I measured the moving of the wedge in mm-s.

The thickness of each plate was 0,1 mm. To give the concentration I used a logarithmic one.

The arrangement of the apparatus is shown in Fig. 1. The electric lamp A is enclosed in a box. (The lamp was Tungsram A78T41, 110 V, 1000 W), The phosphoroscope D was separated from the lamp by

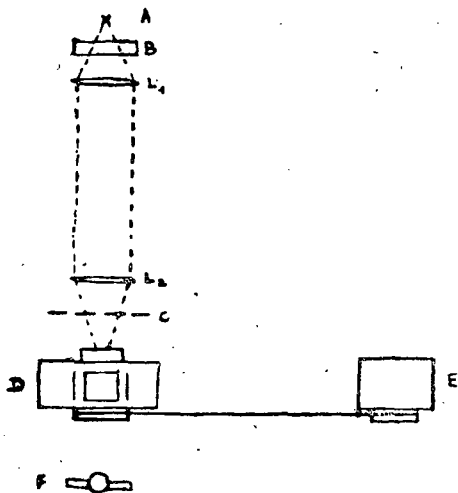


Fig. 1.

means of a black curtain. The curtain had a small slit in order to make the path of the beam of illuminating light to the phosphoroscope, free. Light from A passes through two lenses (L_1 and L_2). Between the source of light and the lense L_1 there was a water cooler to absorb the heat-rays. I used a Becquerel-phosphoroscope. A metal box was placed between the disks of the phosphoroscope which could be cooled and heated. The phosphoroscope was driven by an electromotor. The turning of the motor was 1150/min during the measurements. The absorbing wedge filter F was placed before the phosphoroscope. To weaken the preexcitating intensive light I used a glass plate covered with fine lampblack. This plate weakened the light at a rate of 2,6/1,0. This was measured by a thermo-junction.

One half of the phosphorescing round spot was covered by a metal screen during the preexcitation so that a sharp line parted the preexcitated half of the spot from the other. The duration of the preexcitation was ten minutes in every case. I began the excitation by

a weak light 10 minutes after the ceasing of the preexcitation and I measured the intensity 10 minutes later.

Higher temperatures were made by electrical heating. I measured the temperature by placing a mercury thermometer into the measuring space through a thick felt-cork close to the plate to be investigated.

To make low temperatures I used solid CO_2 and liquid air. I measured the low temperatures by means of a penthant thermometer. The measuring space was closed by two glass plates being electrically heated to avoid the condensation of water vapour. By means of the solid CO_2 I reached a temperature of -20°C . The temperatures between -180°C and -20°C were obtained by a suitable supply of liquid air which caused a wavering of the temperature at about $\pm 5^\circ \text{C}$ during the measurements. Taking into consideration that the change of the effect of preexcitation was not of high degree at these temperatures. the wavering of the temperature had no influence on the accuracy of the measurements.

II. Results.

a) *The extinction of the preexcitation.*

Extinction and temperature.

To investigate the duration of the preexcited state I had to compare the phosphorescence emission of the preexcited part of the plate with the other at different points of time after ceasing of the

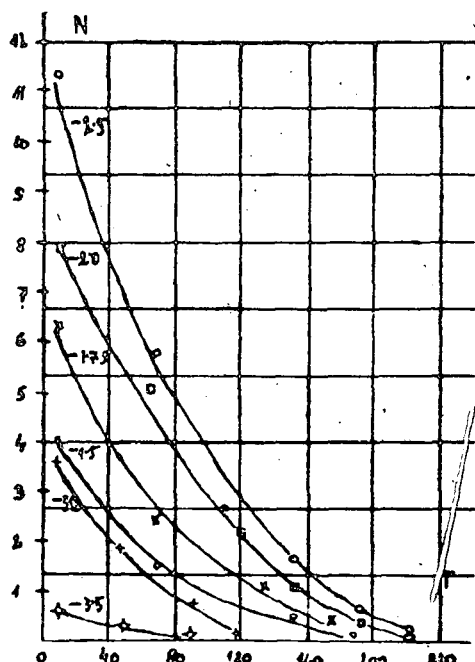


Fig. 2.

preexcitation. The extinction of the preexcitation in connection with the concentration is shown in Fig. 2. These measurements refer to Rhodulin Orange. N means the moving of the absorbing wedge filter in mm-s, T means the time of extinction in minutes. The same appointments will be used later too. The extinction has a remarkable concentration dependence and the form of the curve can be characterised by an exponential function. Fig. 2. shows on the one hand that there is an optimal concentration considering the duration of the extinction and on the other hand that there is an optimal concentration from the point of view of the intensity of the influence of preexcitation in each moment of extinction. This can be seen from the fact that the extinction

Table 1.

c	after the preexcitation											
	T	N	T	N	T	N	T	N	T	N	T	N
-1,50	10	4,1	70	1,5	153	0,6	190	0,2				
-1,75	10	6,4	70	2,5	135	1,2	177	0,6	200	0,4		
-2,00	10	7,9	70	5,3	120	2,3	152	1,2	192	0,5	222	0,3
-2,50	10	11,3	70	5,8	110	2,7	153	1,6	193	0,7	223	0,4
-3,00	10	3,6	45	1,9	92	0,8	118	0,2				
-3,50	10	0,7	45	0,3	90	0,2						
-3,75	10	0,5										

curve belonging to the concentration of -2,5 goes everywhere above the curves belonging to the other concentrations. The duration of the influence of preexcitation is the longest at the concentration of -2, 5 and the shortest at the concentration of -3, 5.

The results are shown in Table 1. where c means the logarithmic concentration. Further I have to mention that I have investigated several different dyes and found that they have a similar extinction but the time of extinction and the steepness of the curves are different. The extinction depends on the temperature too. In order to examine this dependence I investigated the influence on extinction of temperatures differing to a high degree. I used Rhodulin Orange which had a concentration of -2, 5. The first experiment was made in the following way. I preexcited the painted plate at a temperature of 16° C and after the preexcitation I put into a space having a temperature of 130° C. I cooled the plates and I measured the intensity of the effect at different points of time. I found that the state of preexcitation ceased more rapidly in this case. On the other hand I put the preexcitated plate into a space having a temperature of -180° C. When heated to the original temperature of the preexcitation I measured the intensity at

different points of time. These measurement indicated that the preexcitated state of the gelatine plate when cooled, remained for a much

Table 2.

c	tempera- ture	after the preexcitation											
		T	N	T	N	T	N	T	N	T	N	T	N
-2,5	-180°C	95	7,9	165	3,9	235	2,1	335	1,4	415	0,9	475	0,5
	+130°C	34	4,7	70	3,1	95	2,3	120	1,3	180	0,2		

longer time than that of original temperature. The results obtained are in Table 2.

Further these investigations indicate that the painted plates being preexcitated at a temperature of 16° C keep their state after cooling and heating.

b) Concentration dependence.

The influence of preexcitation depends on the concentration of dye to a high degree. It can be seen in the second vertical column of Table 1. where the numbers, which characterise the intensities of preexcitation belonging to different concentrations, refer to an extinction time of 10 minutes. The dependence on concentration is shown very clearly in Fig. 3. This indicates the dependence of concentration in three points of time of extinction. The two extreme points of the middle

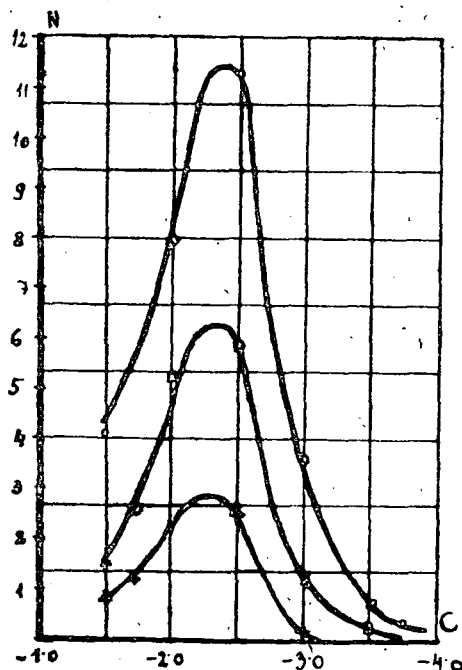


Fig. 3.

curve (concentrations of $-3,0$ and $-3,5$) belonging to an extinction time of 70 min was drawn by means of the suitable extinction curve on Fig. 2. by interpolation. The curve belonging to an extinction-time of 120 min was drawn in the same way. The logarithmic concentrations were measured on the vertical axis. As is to be seen, the intensity of the preexcitation increases when concentration is increased but a further increasing of concentration causes a decreasing of the intensity. The intensity curves have a selective maximum at a concentration of $-2,3$. This maximum does not depend on the extinction.

Moreover I investigated the concentration dependence of the intensity at Rhodamin S and Methyleosin. The results obtained are shown in Table 3. The behavior of these paints is similar to that of Rhodulin Orange in the former case. One can see that the intensity of preexcitation has a very remarkable concentration dependence in these dyes too.

Table 3.

c		$-1,75$	$-2,0$	$-2,25$	$-2,5$	$-3,0$	$-3,5$
Rhodamin S	N	weak	1,7	3,8	1,5	weak	—
Methyleosin		weak	0,5	—	0,7	1,4	0,2

The intensity curve of Rhodamin S has a maximum at a concentration of $-2,25$. The maximum of Methyleosin is at a concentration of $-3,0$.

I have to remark that I investigated gelatine plates without any dye and I found that there is a preexcitation effect of very small degree. But it was so weak that I could not measure it.

c) Temperature dependence.

I made a detailed investigation of the preexcitation effect on Rhodulin Orange preparations to know the influence of temperature on the effect. For that purpose I measured the intensity of preexcitation at different temperatures between -160°C and 110°C . I used painted plates of different concentrations. My first experience was that there is no effect at a temperature of -160°C and -110°C . At a temperature of -32°C I could measure the effect, though it was fairly weak. When the temperature was increased the intensity of preexcitation increased at each concentration too. But this increasing was not constant, as I reached a temperature of 4°C the rising of the curve ceased. The curve had here a selective maximum, the intensity decreased when temperature was increased.

There is a temperature at which one can find no effect. A very interesting fact is that this temperature at each concentration is the same, namely 28°C . This is to be seen on Fig. 4. where each intensity curve reaches the axis of temperature at the same point taking the error of measurement into account.

The temperature on which the gelatine plate was prepared was called by Fröhlich and Gombay⁶ the ground temperature of the plate. Their investigations show that the percentage of partially polarized

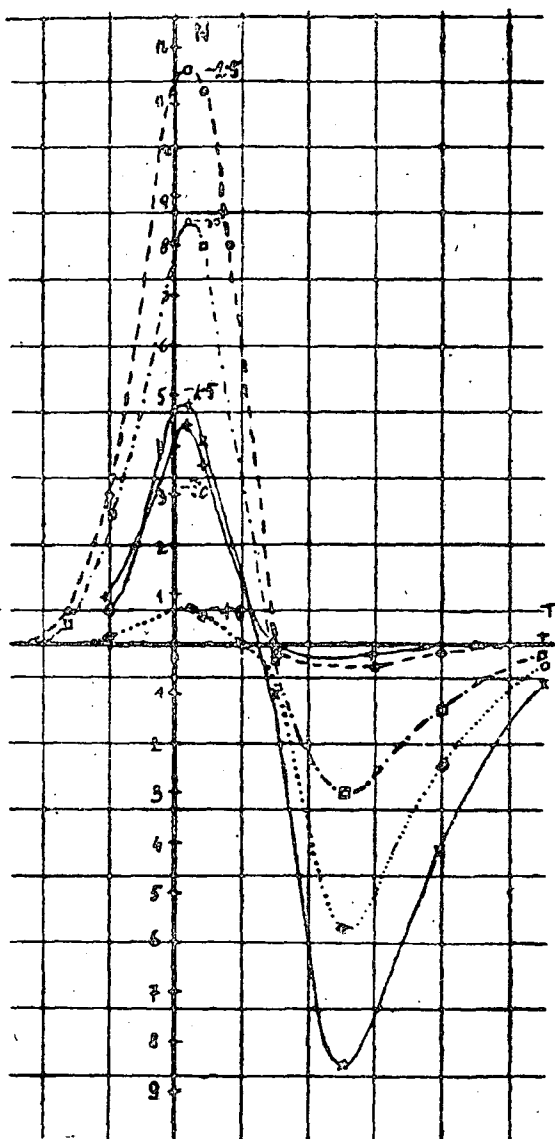


Fig. 4.

phosphorescence emission at the ground temperature is the highest. At is to be seen from my results the ground temperature is an important one from the point of view of preexcitation.

I notice that the intensity of preexcitation on plates having small concentrations will never be zero. I always observed an effect of very

small degree by the concentrations of $-3,5$, $-3,75$, and $-4,0$ with a temperature of 4°C . This can be seen in the 7th horizontal line of Table 4. At higher temperatures than the critical 28°C , I found a very

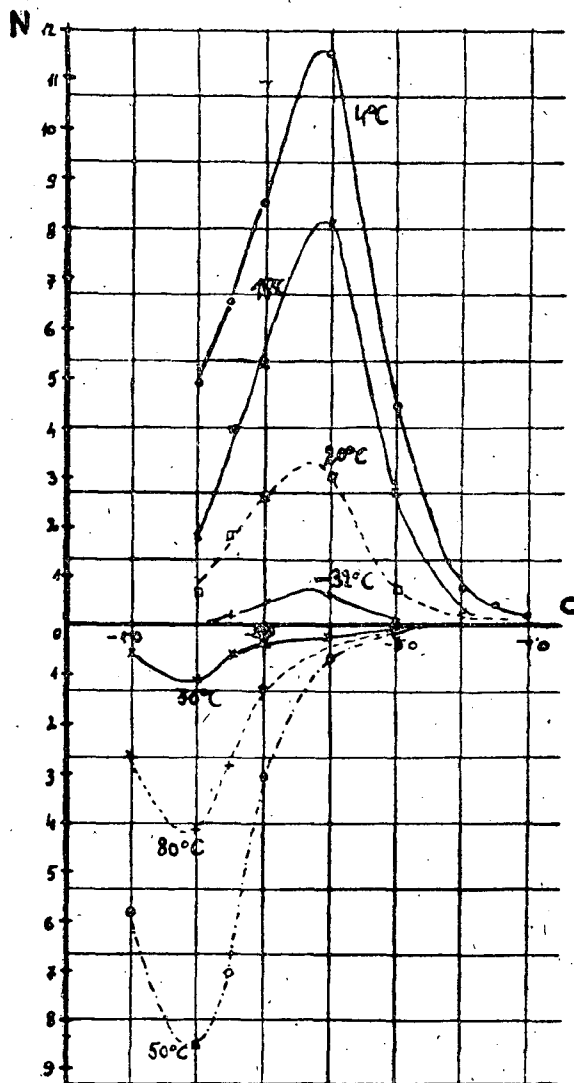


Fig. 5.

interesting and remarkable phenomenon which has never at all been observed till now. This interesting phenomenon manifests itself in the following way. The preexcited little part of the plate has a weaker phosphorescence emission than its surroundings. I call this effect negative preexcitation. The intensity of the negative preexcitation increases when temperature is increased as I observed at the positive preexcitation. There is a selective maximum here too at a temperature of 52°C . From this temperature the intensity of the negative preexcitation decreases,

Table 4.

c	N								
	-32° C	-20° C	+4° C	+8° C	-15° C	+30° C	+50° C	+80° C	+110° C
-1,00	—	0,2	0,8	0,6	0,2	-0,5	-5,8	-2,5	-0,4
-1,50	—	0,7	4,9	4,1	2,7	-1,2	-8,6	-4,2	-0,7
-1,75	0,3	0,8	6,4	6,2	3,9	-0,6	-7,1	-2,9	-0,3
-2,00	0,5	2,7	8,6	7,9	5,2	-0,4	-3,0	-1,3	-0,2
-2,50	0,7	3,0	11,6	11,3	8,1	-0,2	-0,6	-0,3	-weak
-3,00	—	0,9	4,5	3,6	2,7	-weak	-0,3	-0,2	-weak
-3,50	—	—	0,8	0,6	0,4	+weak	+weak	+weak	+0,2
-3,75	—	—	0,2	0,5	—	+0,2	+0,2	+0,1	+0,3
-4,00	—	—	—	—	—	+0,2	+0,3	+0,2	+0,3
	only positive					positive and negative			

at last I found an intensity of a very small degree at a temperature of 110° C. I could not measure at higher temperatures on account of the alteration of the gelatine plates.

Consequently one cannot decide whether by a further increasing of the temperature a positive effect would be seen again. This question could be answered if we were to find a dye at which the negative effect could be detected at lower temperatures therefore the whole temperature-intensity curve would be moved towards lower temperatures. As a negative effect can be observed at other dyes it is not out of the question. To decide whether at a temperature higher than 110° C a positive effect would be seen again, I ought to have made a detailed investigation of more dyestuffs. As I already mentioned the plates of small concentrations have a peculiar behavior: I could not observe a negative effect on these.

As is to be seen the temperature has very interesting influence on preexcitation. From the ground temperature to the low temperatures there is a positive effect and to the high temperatures there is a negative one. There is an advantageous temperature from the point of view of both phenomena. From Fig. 4. can be seen that the advantageous temperature does not depend on the concentration.

I have to notice that the former statements are correct in the investigated period of the extinction of phosphorescence emission. As the measurements happened 0,005 min after the ceasing of excitation the results refer to this point of time of extinction. My observations show that this is an important circumstance for the investigation of preexcitation, because I observed that, though at a temperature of -70° C I could see no preexcitation — neither a positive effect nor a negative one — yet after the moving of the plate from the phosphoroscope, when

the bright spot is fading on account of the extinction, I found a positive preexcitation. The observation is very easy on account of the low extinction time at this low temperature. One can suppose that the preexcitation depends on the extinction. To have a full description of this phenomenon I have to stretch the investigations.

The results referring to the temperature dependence of preexcitation are in Table 4. This shows that at low temperatures under of 15°C there is only positive preexcitation, from 30°C to 110°C at the high concentrations (from $-1,0$ to $-3,0$) there is only a negative one, but from a concentration of $-3,5$ at all temperatures there is a positive effect.

The concentration dependence of the positive and negative effect is shown in Fig. 5. At the investigation of the influence of concentration on preexcitation I found an optimal concentration of $-2,3$ from the point of view of preexcitation. The stretching of the investigations to different temperatures showed that the optimal concentration does not depend on the temperature. There is an optimal concentration from the point of view of the negative preexcitation and it is an interesting fact, that this optimal concentration is higher than that of the positive effect. Its value is $-1,5$ and it does not depend on the temperature.

As I already mentioned no influence of preexcitation can be observed at a temperature of -160°C . But if I cool the plate being preexcitated at the temperature of the laboratory to -160°C , and I investigate the cooled plate from the point of view of preexcitation, I find a positive preexcitation. This shows, that the preexcitated state can be frozen. Further I have to investigate whether the negative effect could be frozen. I need further investigations to compare the intensity of the preexcitation with that of the frozen one.

There are no detailed investigations referring to the different dyestuffs from the point of view of the influence of temperature. But I investigated some dyes at a temperature of 52°C . These observations show that Methyleosin, Rhodamin S and Rhodulingelb have a negative effect at this temperature. The behavior of Acridingelb G differs from that of the others, because I only observed a positive effect at the concentrations of $-2,0$, $-2,5$, and $-3,0$. But the dyes at which a negative effect could be observed show a positive one at small concentrations. The want of negative preexcitation at small concentrations, as these results show, can be found in a greater group of dyestuffs.

I beg to remark that I investigated the empty gelatine plate from the point of view of preexcitation at a temperature of 50°C . The phosphorescence emission was so weak at this temperature that I could not make any comparison. Therefore the existence of preexcitation does not influence my measurements.

III. Summary.

I investigated the preexcitation effect on gelatinous dyestuffs with a special regard to the influence of temperature. My most important results are the following:

From 28°C to a low temperature of -40°C I found a positive effect which had a selective maximum at a temperature of 4°C . From 28°C to 110°C I detected a new phenomenon — the negative preexcitation. This negative effect has a selective maximum at a temperature of 52°C .

The concentration at which the negative and positive effect has a maximum does not depend on the temperature, but the maximum of the negative effect is at smaller concentration than that of the positive one.

I found a positive effect at small concentrations at every temperature.

At each concentrations at which I found a negative effect the change from the positive effect to the negative one could be seen at the same temperature: all the intensity curves cut the axis of temperature at a temperature of 28°C .

* * *

An exact explanation of the phenomena of preexcitation is a difficult one at present. To have an exact explanation we ought to know the connection between it and other factors. Among others I have to investigate the temperature dependence of intensity in different points of the phosphorescence extinction perfectly.

There is no doubt that the preexcitation has an influence on the configuration of the phosphorcentren. This influence manifests itself as a positive effect at some temperatures and as a negative one at some other temperatures. This can be explained in the following way. There are temperatures at which the centres are in an advantageous configuration from the point of view of absorption and there are other temperatures at which they are not. It may be that in the latter case the absorption-electron is torn off the absorption resonator which causes a negative effect. A result of Gombay's investigations referring to the electrical conductivity supports this supposition.⁷ The maximum of the current being caused by negative or positive potential is at a temperature which is the most advantageous temperature from the point of view of negative preexcitation.

The concentration at which the negative effect turns to the positive one, is at every temperature the same (see Fig. 5.). This circumstance allows the supposition that the concentration plays an important part in the existence of preexcitation.

I hope that further investigations will give possibilities for an exact explanation of preexcitation.

* * *

This paper was prepared in Experimental Physical Institute of the University of Szeged. In conclusion I desire to record my sincere thanks to the director of the Institute, professor Dr. Paul Fröhlich for the introduction to the problem and for his constant encouragement and interest.

I wish to express my best thanks to Dr. Zoltán Zsebők councillor of the Hungarian Ministry of Education and Culture whose financial assistance made the publication of this paper possible.

References.

- ¹ *P. Fröhlich*: Mat. és Term. Tud. Ért. XLVII. 79, 1930.
- P. Fröhlich and H. Mischung*: Acta chem. min. et phys. VII. 93, 1939. Mat. és Term. Tud. Ért. LVIII. 927, 1939.
- P. Fröhlich and L. Gombay*: Mat. és Term. Tud. Ért. LIX. 846, 1940.
- P. Fröhlich*: Acta chem. min. et phys. IV. 1, 1934.
- ² *H. Mischung*: Acta chem. min. et phys. VI. 2—3, 1938. Mat. és Term. Tud. Ért. XLVII. 209, 1938.
- ³ *P. Fröhlich and Z. Gyulai*: ZS. f. Phys. 104. 549, 1937.
- ⁴ *Kautsky*: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 65. 401, 1932.
- ⁵ Apart from a few modifications I prepared the wedge according to Weigert: *Optische Methoden der Chemie*, Leipzig, 1927, p. 58. I used Gold DFG gelatine and Solyom India ink.
- ⁶ *P. Fröhlich and L. Gombay*: Kolloid ZS. 94. 147, 1941. Math. és Term. Tud. Ért. LIX. 3, 846, 1940.
- ⁷ *L. Gombay*: Acta chem. min. et phys. 7. 102, 1939. Math. és Term. Tud. Ért. LVIII. 338, 1939.

Über die elektrolytische Reduktion der aliphatisch gebundenen Nitrogruppe.

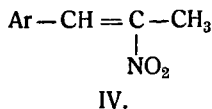
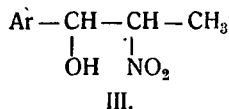
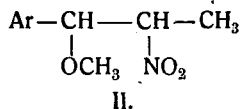
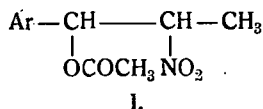
II. Mitteilung.

Von V. BRUCKNER, J. KOVÁCS und K. KOVÁCS
 (Eingegeben an 19. II. 1944)

In einer früheren Mitteilung (1) wurde die elektrolytische Reduktion verschiedener Verbindungen besprochen, die eine aliphatisch gebundene Nitrogruppe enthalten und an Hand eines eigenen Versuchsmaterials, sowie einiger Literaturangaben gezeigt, dass die Methode sehr gute Dienste leistet. Es wurde bereits in dieser Mitteilung darauf hingewiesen, dass die Einwände, die gegen elektrolytische Reduktionsmethoden im Schrifttum vereinzelt erhoben worden sind, zumeist auf eine unbewusste Vernachlässigung gewisser Versuchsbedingungen zurückzuführen sind.

Wie bekannt, spielt bei elektrolytischen Reduktionen schwer reduzierbarer Stoffe das Kathodenmaterial, das für die Überspannung des Wasserstoffs in erster Reihe verantwortlich ist, eine entscheidend wichtige Rolle. Da aber die Überspannung auch von der Stromdichte, Temperatur und Oberflächenbeschaffenheit des Kathodenmaterials beeinflusst wird, müssen auch von dieser Seite her die günstigsten Versuchsbedingungen möglichst eingehalten werden. Ausser der Überspannung bedingen auch noch andere Faktoren das Gelingen der elektrolytischen Reduktion; diese, sowie auch ihre Beziehungen zueinander wurden seitens der Elektrochemiker weitgehend erforscht und theoretisch begründet. Wir können hier auf ihre nähere Erörterung wohl verzichten und möchten bloß hervorheben, dass bei Anwendung von Kathoden, an denen die Wasserstoffentwicklung bei nahezu gleich hoher Überspannung eintritt, bei Reduktionsvorgängen oft subjektive Eigenheiten beobachtet wurden. Man ist also letzten Endes bei der richtigen Wahl des Kathodenmaterials auf die Versuchserfahrung angewiesen, wobei man sich aber auf die Erprobung solcher Metalle beschränken wird dürfen, die bei der Wasserstoffentwicklung die verhältnismässig höchsten Kathodenpotentiale aufweisen. In dieser Hinsicht sind Zink, Blei und Quecksilber hervorzuheben.

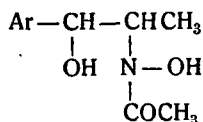
In unserer früheren Arbeit haben wir die elektrolytische Reduktion folgender Verbindungstypen besprochen:



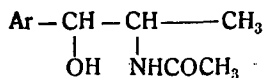
Sämtliche Verbindungen enthalten eine aliphatisch gebundene Nitrogruppe, stellen also Verbindungstypen dar, die schwer reduzierbaren Stoffen angehören.

Von den Versuchsbedingungen abhängig liess sich nun die Reduktion bei Typ I und II entweder bis zur Hydroxylaminostufe, oder bis zur Aminostufe durchführen. Für den Reduktionseffekt war erwartungsgemäss in erster Reihe das Kathodenmaterial ausschlaggebend. Bei Anwendung technischen Bleies oder Kupfers war die Reduktion grösstenteils nur bis zur Hydroxylaminostufe erzwingbar, während chemisch reines Elektrolytblei das Erreichen der Aminostufe ermöglichte. Es wurde bereits früher (1) darauf hingewiesen, dass diese Versuchsergebnisse mit der allgemeinen Erfahrung, die auf Untersuchungen von *Tafel* (2) zurückgeht, in vollem Einklang stehen.

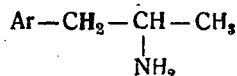
Aus praeparativem Grunde war uns besonders viel daran gelegen, Verbindungen vom Typ I mit Sicherheit nur bis zur Hydroxylaminostufe oder ganz bis zur Aminostufe reduzieren zu können. Dies gelang uns eben auf elektrolytischem Wege durch Anwendung entsprechender Versuchsbedingungen. Durch eine O-N-Acetyl-wanderung, die beim Freisetzen der Basen aus ihren Salzen von selbst erfolgt (3), gelangten wir zu α -Aryl- β -acetyl-hydroxylamino-propanolen (V), bzw. zu α -Aryl- β -acetyl-amino-propanolen (VI).



V.



VI.



VII.

Unser Interesse richtete sich letzter Zeit besonders den Verbindungen vom Typ VI zu, die wir als Ausgangssubstanzen zur Synthese von 3-Methyl-isochinolin (4) und von α -Aryl- β -amino-propanolen (5) herangezogen haben. Wir reduzierten anfangs die entsprechende Nitroverbindung (I) nach unserer bereits früher angegebenen Methode (1), also auf elektrolytischem Wege mittels einer rotierenden Bleikathode, die vorher mit chemisch reinem Elektrolytblei überzogen worden war. Bei Anhäufung des Versuchsmaterials stellte sich nun heraus, dass die Zuverlässigkeit dieser Methode besonders bei grösseren Ansätzen (z. B. schon bei 0.1 g-Mol) nicht befriedigend ist. Die Aminostufe (VI) wurde zwar bei der Reduktion stets erreicht, doch waren die Produkte mit der Hydroxylaminoverbindung (V) fallweise stark verunreinigt. Besonders deutlich trat diese Unzulänglichkeit der Methode bei der Reduktion des α -3.4-Diaethoxy-phenyl- β -nitro-propanolacetats (I: Ar=3.4-Diaethoxy-phenyl; 6) und des α -3.4-Dibenzoyloxy-phenyl- β -nitro-propanolacetats (I: Ar=3.4-Dibenzoyloxy-phenyl; 5) zum Vorschein. Dieselbe Beobachtung machte auch *Fodor* (7) bei der Reduktion des α -3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl- β -nitro-propanolacetats (I: Ar = 3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl).

Die Ursache dieser Versuchsbefunde ist kaum in der „subjektiven Eigenheit“ der Bleikathode zu suchen, d. h.: die Verschiedenheit der Reduktionseffekte an demselben Kathodenmaterial, bei demselben Verbindungstyp (I) und gleichen Versuchsbedingungen ist kaum dadurch zu deuten, dass in der Verbindung I das Radikal Ar verändert worden ist. (Es handelt sich übrigens in den drei oben erwähnten Fällen nur um eine Veränderung, bei der der Phenol-aether-Charakter des Radikals beibehalten blieb). Gegen diese Auffassung spricht übrigens der Umstand,

dass wir auch bei der Reduktion des α -3,4-Dimethoxy-phenyl- β -nitro-propanolacetats (I: Ar = 3,4-Dimethoxyphenyl) im Falle grösserer Ansätze auf dieselben Schwierigkeiten gestossen sind.

Es führten uns nun Beobachtungen, die wir eben bei der Reduktion der zwei letztgenannten Substanzen machten, zur richtigen Erklärung des Herabsinkens des Reduktionseffektes. Wird nämlich ein grösserer Ansatz der Nitroverbindung der Reduktion unterworfen, so bedeutet dies — wenn man die Kathodenfläche aus praktischen Gründen (Stromstärke!) nicht all zu sehr vergrössern will — die zeitliche Verlängerung des Reduktionsvorganges. In solchen Fällen kann man nun eine Aufrauhung der Kathodenfläche beobachten. Abgesehen davon, dass schon eine diesbezügliche Oberflächenänderung (glatt — rau) das Herabsinken des Kathodenpotentials zur Folge hat, muss man auch damit rechnen, dass diese Aufrauhung mit der stellenweisen Absplitterung der dünnen Elektrolytbleischichte verbunden ist. In diesem Falle muss aber die sehr ungünstige Beeinflussung der Überspannung durch die Verunreinigungen des Bleies hervortreten.

Alle diese Umstände bewegten uns den Entschluss zu fassen, anstatt Blei ein anderes Kathodenmaterial zu wählen. Unsere Wahl fiel auf das Quecksilber, das bekanntlich bei der Wasserstoffentwicklung ein noch höheres Kathodenpotential aufweist als das Blei. In der Tat wurde nach den zahlreichen Schrifttumangaben Quecksilber mit sehr gutem Erfolg bei der elektrolytischen Reduktion organischer Verbindungen angewandt. Unter diesen Angaben haben wir nur zwei Verbindungstypen angetroffen, die eine aliphatisch gebundene Nitrogruppe enthalten. Die eine Verbindung ist das Nitro-carbamid, das in schwefelsaurer Lösung in nahezu 70-proz. Ausbeute zu Semicarbazid reduziert werden konnte (8). Der andere Verbindungstyp entspricht der Formel IV (Ar = Phenyl, 4-Methoxyphenyl und 3,4-Dimethoxyphenyl); diese Verbindungen konnten in schwefelsaurer Lösung — allerdings nur mit einer 20-proz. Ausbeute — zu α -Aryl- β -amino-propanen (VII) reduziert werden (9).

Wir haben nun in erster Reihe Verbindungen vom Typ I unter Anwendung einer Quecksilberkathode der elektrolytischen Reduktion unterworfen und gefunden, dass sie im Falle entsprechender Versuchsbedingungen auch bei Ansätzen von 0.1 g-Mol höchst befriedigend verläuft. Die erhaltenen Aminoderivate (VI) waren vollkommen frei von der Hydroxylaminoverbindung (V), die sich schon in Spuren durch ihre intensive Farbreaktion — (auf Zusatz von FeCl₃ in alkoholischer Lösung Violett-färbung) — nachweisen lässt. Ein weiterer Vorteil der Quecksilberkathode zeigte sich in der Ausbeute und Reinheit der Reduktionsprodukte. Aus dem vollkommen farblosen und klaren Katholyt konnten schon die Rohprodukte farblos erhalten werden und zeigten der Regel nach schon nach einmaligem Umlösen den richtigen Schmelzpunkt. Zu den Ausbeuten, die in der Tabelle angeführt sind, möchten wir nur bemerken, dass wir bei der Reduktion von Typ IV die schwache Ausbeute wiedergefunden haben, die auch von G. A. Alles (9) und Fodor (10) beobachtet wurde.

Auf Grunde der in der Tabelle angeführten Versuchsdaten kann nun die entsprechendste Arbeitsweise festgestellt werden, die weiter unten — bei der näheren Beschreibung der Methode — angegeben wird. Dabei wird auf die Beschreibung der Darstellung der Nitroverbindungen, sowie auf die Isolierung und Charakterisierung der Reduktionsprodukte verzich-

TABELLE.

No	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M	N	O
1.	I	25**	320 160	20	—	60	0·07	240	1·9	14	131	1	63	(3)
2.	"	28·4	200 100	"	—	30~40	"	165	1·19	19	130	0	75·1	"
3.	"	"	"	"	—	30	"	240	1·74	19·8	"	"	78	"
4.	"	"	"	—	110	30	"	315	2·28	21·6	"	"	85·4	"
5.	"	"	"	—	140	30~35	0·06	270	1·62	21	"	"	83	"
6.	"	"	"	—	"	"	0·07	"	1·96	22	"	"	87	"
7.	"	"	"	—	110	30	"	240	1·74	23·5	"	"	93	"
8.	"	30	250 100	—	120	30~35	"	300	2·6	17	139	"	73	(7)
9.	"	26	200 100	—	"	"	"	"	3·7	20	112	"	82·5	(5)
10.	"	48·5	500 250	25	—	40	"	270	1·96	28	109	"	69	"
11.	"	31	170 80	20	—	"	"	330	2·5	18·5	124	"	65·8	(6)
12.	"	30	180 70	"	—	50~60	"	355	"	16	"	"	57·1	"
13.	"	31	"	"	—	"	"	"	"	16·4	"	"	58·5	"
14.	"	"	"	"	—	"	"	"	"	17·5	"	"	62·5	"
15.	"	"	"	"	—	"	"	"	"	18·5	"	"	66·1	"
16.	"	35	200 80	"	—	"	"	390	"	20·5	"	"	65·2	"
17.	"	26***	180 75	—	100	30~35	"	360	1·93	12·7	134	"	55·5	(11)
18.	"	20	240 120	20	—	40	"	275	2·0	9	130	1	50·5	(3)
19.	"	27	180 90	27	—	38~45	"	240	2·35	10	131	1	42	"
20.	"	"	200 100	"	—	40	"	275	2·0	15·3	129	0	64	"
21.	"	"	150 75	"	—	"	"	315	2·28	"	"	"	68	"
22.	"	"	200 100	"	—	"	"	"	"	17·5	"	"	73·1	"
23.	"	"	"	"	—	28	"	240	1·74	18·2	130	"	75·8	"

No	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M	N	O
24.	I	27	200 100	—	115	28	0·07	240	1·74	19·4	128	0	81·5	(3)
25.	"	"	"	—	100	35	0·10	230	2·4	18·1	130	"	75·4	"
26.	"	"	"	—	130	30~35	0·07	270	1·96	19	128	"	80	"
27.	"	"	"	—	"	"	"	"	"	19·5	"	"	82	"
28.	IV	10	90 75	—	100	20	0·06	300	2·15	2+	"	"	19·2	"
29.	"	"	100 50	15	—	25~30	0·12	70	1·07	1·5+	184	1	14·4	"
30.	I	20	150 75	—	85	"	0·07	180	1·94	14	107	"	76	"

1—7: Ar = 3,4-Dimethoxy-phenyl; 8: Ar = 3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl; 9—10: Ar = 3,4-Dibenzyloxy-phenyl; 11—16: Ar = 3,4-Diaethoxy-phenyl; 17: Ar = 4-Methoxy-phenyl; 18—29: Ar = 3,4-Methylendioxy-phenyl; 30: Ar = 3-Methoxy-4-aethoxy-phenyl.

* C_1/C_2 = angew. Strommenge/theor. ber. Strommenge; ** Gelbes Rohprodukt; *** Öliges Rohprodukt; + Als Hydrochlorid isoliert.

A = Nitroverbindung Typ; B = Nitroverbindung Menge g; C = Kathodenflüssigkeit kcm Alkohol Eisessig; D = Kathodenflüssigkeit kcm konz. HCl; E = Kathodenflüssigkeit kcm H_2SO_4 -Alkohol-Gemisch (15:100); F = Temperatur $^{\circ}C$; G = Stromdichte Amp/qcm; H = Dauer Min.; I = C_1/C_2 *; K = Aminoderivat Menge g; L = Schmp. $^{\circ}C$; M = Reinigung, d. h. Zahl der Umlösungen; N = Ausbeute % d. Th.; O = Schrifttum.

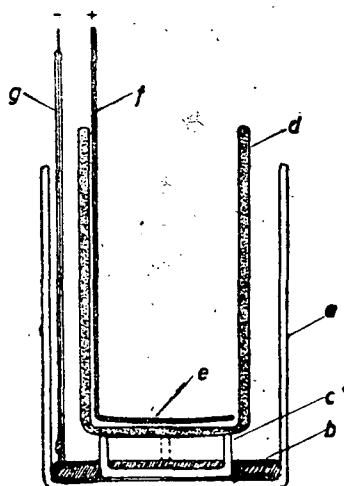
tet, da dies schon a. a. O. geschah; darauf beziehen sich die Literaturhinweise in der letzten Spalte der Tabelle.

Wir möchten noch hervorheben, dass die Methode auch in apparativer Hinsicht äussers einfach und demnach ihre Einführung in organisch-chemische Laboratorien besonders leicht möglich ist.

Methodik.

Die Versuchsanordnung schildert nebenstehende Abbildung. — In einem Filterstutzen (a) von 11,5 cm innerem Durchmesser und ungefähr 2 l Fassungsraum wurde nach Eingiessen von 200 kcm reinem, einmal destillierten Quecksilbers (b) ein mit 3 cm hohen Füßen versehenes, aus einem starken Glasstab verfertigtes Dreieck (c) mit den Kanten gegen den Boden gerichtet hineingestellt. Auf die aus dem Quecksilber herausragenden Füße des Glasdreieckes stellte man ein Diaphragma (d; innerer Durchmesser 9 cm, Höhe 20 cm), dessen Boden von aussen ein wenig konvex geschliffen worden ist. Diese äussere Form des Diaphragmabodens hat den Zweck, die Ansammlung einer den Widerstand der Zelle erhöhenden Wasserstoffgasschichte zu verhindern. In das Diaphragma wurde eine eben passende, kreisförmige Bleiplatte (e), an die zur Stromleitung ein Bleibügel (f) angeschmolzen war, hineingestellt. Die Blei-

platte wurde von unten betrachtet konvex verbogen, um die Ansammlung einer Sauerstoffgasschichte zu vermeiden. Vor dem ersten Gebrauch ist es angeboten die Bleiplatte durch anodische Schaltung in einem Schwefelsäurebad zu „peroxydieren“; dadurch werden nicht nur Fremdmetalle von der Oberfläche herausgelöst, sondern zugleich die ganze Fläche mit einer Bleiperoxydschichte überzogen, die dann während des elektrolytischen Prozesses erhalten bleibt und somit das weitere Herauslösen und die kathodische Abscheidung von Fremdmetallen verhindert. Dies hat auch zur Folge, dass das als Kathode angewandte, durch Waschen (verd. Salpetersäure und Wasser) und Destillieren einmal gereinigte Quecksilber beliebig oft ohne erneute Reinigung anwendbar ist. — Der Bleibügel wurde anodisch, die Quecksilberschicht mit Hilfe eines in ein Glasrohr gefassten Platindrahtes (g) kathodisch geschaltet. — Zur entsprechenden Regelung der Intensität, bzw. Stromdichte wurde ein Widerstand und ein Intensitätsmesser in den Stromkreis geschaltet. Als Stromquelle diente Gleichstrom von 120 V Spannung, da jedoch die Zelle einen niedrigen Widerstand besitzt, wird man auch mit erheblich niedrigeren Spannungen auskommen können. — Im Kathoden- und Anodenraum wurde noch je eine mit eiskaltem Wasser gespeiste Glasschlange ange-



bracht; will man die Reaktionslösung nicht unter 30—40° halten, so genügt es, wenn man zur Kühlung des Katholyts nur eine einfache Glasrohrschlange anbringt, die das Diaphragma etwa beim unteren Rande umschlingt; beabsichtigt man bei tieferer Temperatur zu arbeiten, so kann man auch im Kathodenraum eine mehrfach geschlingelte Glasschlange anwenden, oder — noch einfacher — den ganzen Apparat in Eiswasser stellen. — Als Anolyt wurde stets 20-proz. Schwefelsäure angewandt; das Katholyt enthielt als Lösungsmittel jeweils 2 Raumteile Alkohol + 1 Raumteil Eisessig und wurde am zweckmässigsten mit Schwefelsäure angesäuert (s. unten).

Die oben angegebenen Masse der Apparatur sind selbstredend nicht streng einzuhalten, man wird sie vielmehr den zu reduzierenden Substanzmengen anpassen. Steht eine Stromquelle von genügend hoher Spannung zur Verfügung, so kann man selbstredend mehrere Zellen der Reihe nach schalten.

Arbeitsvorgang. 0.1 g-Mol, des Nitroderivates werden der Regel nach in einem Gemisch von 200 ccm Alkohol und 100 ccm Eisessig mittels gelindem

Erwärmen (30–40°) gelöst, mit 10 kcm einer Lösung von 15 kcm konz. Schwefelsäure in 100 kcm Alkohol versetzt und in den äusseren Raum der Apparatur, die schon an die Stromquelle angeschaltet worden ist, gegossen; gleichzeitig wird auch der Anodenraum mit 20-proz. Schwefelsäure bis zu einer Höhe angefüllt, die mit dem Niveau des Katholyts gleich ist. Nun stellt man mit Hilfe des Widerstandes die Stromstärke auf die einer kathodischen Stromdichte von 0.07 Amp/qcm entsprechende Grösse ein. (Bei einem Filterstutzen oben angegebenen Masses beträgt die Kathodenfläche rund 100 qcm, die Stromstärke ist also auf 7 Amp einzustellen.) Ohne Aussenkühlung, also bloss durch die Kühlschlangen, lässt sich die Temperatur zwischen 28–40° halten; stärkere Kühlung ist unnötig. Der Vorgang wird solange geleitet, bis das 2–2.5 fache der theoretisch erforderlichen Strommenge durchströmt (4–5 Stdn.); indessen wird die Reaktionslösung portionsweise (10–15 kcm) noch mit 100–120 kcm des Schwefelsäure-Alkohol-Gemisches (s. oben) versetzt. — Die Anwendung eines Rührers ist überflüssig, da im Katholyt von selbst eine ständige Strömung stattfindet; sicherheitshalber kann man durch zeitweises Heben und Sinkenlassen des Diaphragmas einen schnellen Konzentrationsausgleich herbeiführen.

Isolierung des Reduktionsproduktes. Unmittelbar nach Abstellung des Stromes hebt man die Kühlschlangen und das Diaphragma heraus und spült diese mit Alkohol ab. Nun wird die klare, wasserhelle Reaktionslösung im Scheidetrichter vom Quecksilber getrennt und auf der a. a. O. (s. die Literaturhinweise der Tabelle) angegebenen Weise verarbeitet.

Schrifttum :

1. V. Bruckner, A. Krámlí u. E. Vinkler: Acta Chem. Mineral. Physic. Univ. Szeged. 6 (1938) 145.
2. J. Tafel: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 33 (1900) 2209.
3. V. Bruckner: Liebigs Ann. Chem. 518 (1935) 233.
4. V. Bruckner u. A. Krámlí: J. prakt. Chem. (2) 145 (1936) 291; V. Bruckner u. G. Fodor: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 71 (1938) 541; J. Kovács: Acta chem. physica Univ. Szeged. 1 (1943) 109; V. Bruckner u. L. Bodnár: Magyar Biol. Kut. Munk. 15 (1943) 404.
5. V. Bruckner u. G. Fodor: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 76 (1943) 466.
6. J. Kovács: Acta chem. physica Univ. Szeged. 1 (1943) 109.
7. G. Fodor: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 76 (1943) 1216.
8. A. W. Ingersoll, L. J. Bircher u. M. M. Brubaker: Organic Syntheses Coll. Vol. 1 (1932) 472.
9. Gordon A. Alles: J. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 271.
10. Unveröffentlicht. Privatmitteilung des Herrn G. Fodor.
11. V. Bruckner u. A. Krámlí: J. prakt. Chem. (2) 148 (1937) 117.

Das Erscheinen dieser Arbeit ermöglichte die Unterstützung des ungarischen Unterrichtsministeriums, wofür wir Herrn Priv. Dozenten Dr. Z. Zsebök, dem Leiter der Universitätssektion des Ministeriums, bestens danken.

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry (Director: Prof. Á. Kiss)
 Institute of Organic Chemistry (Director: Prof. V. BRUCKNER) of the
 University of Szeged (Hungary).

Investigations on the interaction of several chromophores in the same molecule.

By Á. KISS, G. FODOR and A. LÓZSA.

In an earlier communication (1) the ultraviolet absorption spectra of α -aryl- β -N-acylamino-propanols: $\text{Ar-CHOH-CH(CH}_3\text{)-NH-CO-R}$ were measured and the problem of the additivity of light absorption for several chromophores investigated. The group $\text{Ar-CHOH-CH(CH}_3\text{)-NH-CO-}$ was here regarded as one chromophore, and R containing occasionally an aromatic radical also, as another. In case of $\text{R} = \text{homoaryl}$, the extinction curves calculated by summation of the extinction coefficients for the single chromophores are in good agreement with experimental data; if $\text{R} = \text{aryl}$ was present, a discrepancy could be observed. Another line of approach is to regard the molecule of the same type as to be composed of the following chromophores: $\text{Ar-CHOH-CH(CH}_3\text{)}$ and $\text{H}_2\text{N-CO-R}$. The considerations for the interaction of the chromophores were made, with regard to the resonance theory, especially, considering mesomeric and inductive effects due to the chromophores.

The mechanism of the absorption of light by benzene derivatives.

The excitation of the electrons of benzene molecule gives rise to two absorption bands (Fig. 1. curve 1), these are present, although deformed and shifted, in the spectra of all benzene derivatives (4). Some benzene derivatives show a third band also. The substituents of the benzene molecule have an inductive and electromeric effect upon the absorption spectrum of benzene. These effects are considered as a polarisation of the binding electrons of benzene (5), resp. as a participation of the π -electrons of the conjugated substituent in the mesomeric system of benzene (6).

The electromeric effect upon the absorption of light for benzene is larger than the polar inductive effect caused by the substituents. These two effects are not separable, a rather complicated superposition of both takes place. The inductive effect influences the degree of participation of the single structures in the ground state of the molecule, resulting indirectly in an electromeric effect also. Reciprocally, the electromeric effect is connected with a varying inductive effect. Moreover, if the substituent did not contribute to the mesomeric system in the ground state, its influence could take place even then in the excited state.

Discussion.

In the molecule of *phenylacetic acid* (II) the distribution of π -electrons in the benzene ring is inductively influenced by the carboxymethyl group. The mesomeric systems for the benzene nucleus and for the carboxyl group (for the sake of simplicity the resonating forms are not formulated) remain unaffected, being isolated by a methylene group. The inductive effect is estimated by comparison of absorption curve for II (Fig. 1. curve 2) with that for benzene (Fig. 1. curve 1). The band contained in II corresponds to the main band for benzene. Where structure IIb is present, the extension of the π -electron system

to the entire molecule is to be expected: as this did not occur, structure IIb is negligible in the ground state.

For *homoveratric acid* (III) additional mesomeric structures (IIIa—IIIc) are made possible by the entrance of two methoxyl groups into the molecule of II: the energy for excitation is diminished by the resonance between these forms. This fact, together with a simultaneous extension of the system of π -electrons resulted in a shift of the curves for II (Fig. 1, curve 2) toward the visible and in a marked increase of the extinction, (Fig. 1, curve 3). The resulting two bands are not pure benzene bands. The influence of the methoxyl groups is based on their strong electromeric effect.

In case of *phenylacetamide* (IV) a carbonamide-imino-hydrine tautomerism is present: IVa—IVb. The mesomeric system of benzene remains, however, unchanged, owing to the separating methylene group. The spectrum for IV (Fig. 1, curve 4) reveals a close resemblance to that of II (Fig. 1, curve 2), due to the negligibility of inductive effects. The probability of structure IVc was already excluded at II.

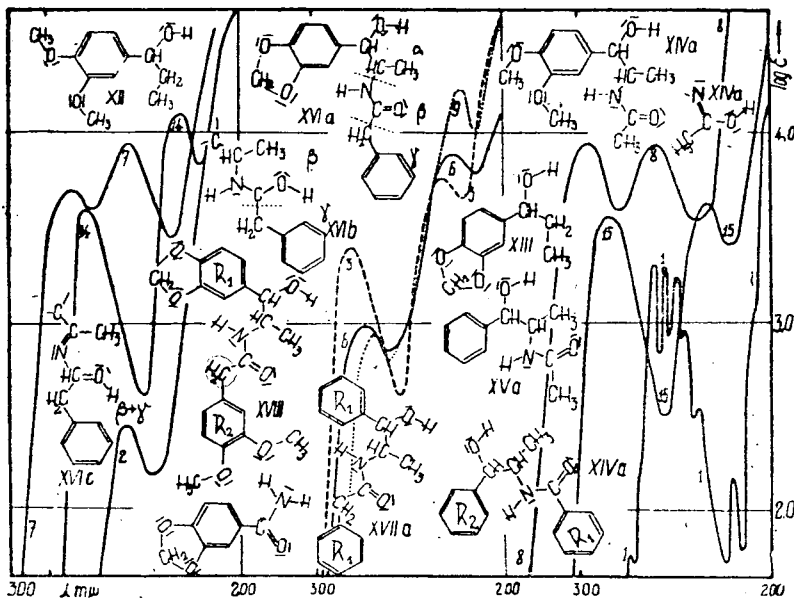


Fig. 1

A comparison of the curve for *homoveratric acid* (V) (Fig. 2, curve 5) with that of IV (Fig. 2, curve 4) shows the same strong mesomeric effect of the methoxyl groups, as described in case of III (cf. IIIb—IIIc). The nearly identical spectrum for III (Fig. 1, curve 3) and for V (Fig. 2, curve 5) indicates, that the mesomeric effect of the methoxyl groups is inductively influenced in the same manner by the carboxymethyl group as by the carbonamidomethyl radical.

The mesomeric system of benzene nucleus is influenced in *benzoic acid* (VI) by the adjacent carboxyl group only in the excited state, in the ground state it remain unaffected (VIb). The carboxyl group afforded, moreover, an inductive effect. The molecule possesses a uniform system of π -electrons, which shifted the absorption curve (Fig. 1, curve 6) against

that for II (Fig. 1, curve) toward longer wave lengths and increased the extinction coefficient.

In the structure of *veratric acid* (VII) the methoxyl groups (cf. IIIb—IIIc) and the carboxyl group both participate in the aromatic nucleus. A larger increase of the extinction and a simultaneous shift toward the visible of the curve for VII (Fig. 1, curve 7), compared with that for VI (Fig. 1, curve 6) are both attributed to the resonance among the mesomeric hybrids and to the extinction for the system of π -electrons. Comparing the extinction curve for VII (Fig. 1, curve 7) with that for III (Fig. 1, curve 3) the inductive, resp. the electromeric effect of the carboxyl group could be estimated.

The possible mesomeric forms for *piperonylic acid* (VIII) are similar to those for VII (VIIIa—VIIId). The increase of the first band is probably due to a strain effected by the entrance of a methylenedioxy group in the molecule of benzoic acid (Fig. 1, curve 8).

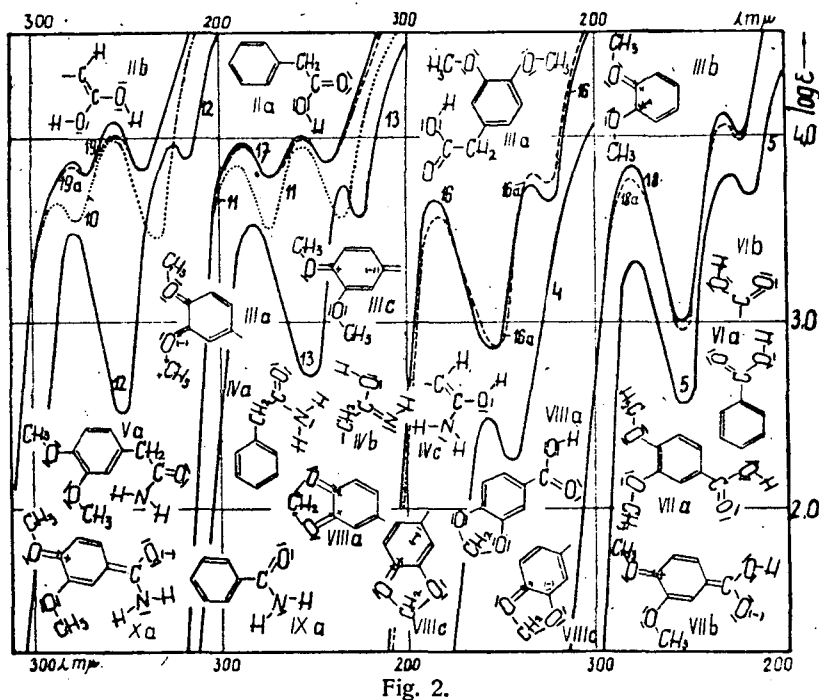


Fig. 2.

The structure of *benzamide* (IX) makes a tautomerism possible among carbonamide and imidohydrine forms (cf. IVa—IVb), both forms being energetically probable (Fig. 1, curve 9). Measurements of extinction, recorded by Hantzsch (7) show the imidohydrine form to be dominant in the ground state, which are at variance with our data.

The mesomeric structures for *veratric acid* (X) are, without regard to the tautomerism between imidohydrine and carbonamide forms (cf. IVa—IVb), the same as supposed for VII (cf. IIIb—IIIc and Xa). Consequently, the curves for the two compounds are similar (Fig. 2, curve 10 and Fig. 1, curve 7), in good accordance with our considerations made for IX.

The formation of a five-membered hetero ring in *piperonyl amide* (XI) has the same effects (strain and tautomerism and mesomerism) as in VIII.

The spectrum for XI (Fig. 2, curve 11) and that for VIII (Fig. 1, curve 8) show a close resemblance.

In the case of 1-(3', 4'-dimethoxyphenyl)-propanol-1 (XII) the mesomeric effect, suggested by the methoxyl groups is of importance in the ground state (cf. IIIb—IIIId). The similarity between the curves for XII (Fig. 2, curve 12) and for III (Fig. 1, curve 3) indicates a very feeble inductive effect of the alcoholic hydroxyl group upon the mesomeric system of the benzene ring.

The methylenedioxy group participates in the mesomeric system of the aromatic ring, in case of 1-(3',4'-methylenedioxyphenyl)-propanol-1 (XIII) (cf. VIIIb—VIIIId). The discrepancy between the curves for XII (Fig. 2, curve 12) and for XIII (Fig. 2, curve 13) is due to the strain effected by the hetero ring in the latter compound. Comparison of the spectra for XII and XIII (Fig. 2, curves 12 and 13) with those for VII (Fig. 1, curve 7) and for VIII (Fig. 1, curve 8), resp. with those for X and XI (Fig. 2, curve 10 and 11) indicates the methylene group having an enhanced mesomeric effect in case of the benzene nucleus with an adjacent carboxyl group, resp. carbonamido group. This fact could be attributed to the mesomeric tendency of the latter groups.

Introduction of an acylamino group into the β -carbon atom of the propanol side-chain, for instance at α -(3,4-dimethoxyphenyl)- β -acetamino-propanol (XIV) is without any influence upon the spectrum (Fig. 1, curve 14) compared with that for XII (Fig. 2, curve 12), the acylamino group behaves evidently as an isolated chromophore. The tautomerism among carbonamido and imidohydrine forms (XVa—XVb) have not influence upon the mesomeric system of the methoxyl groups (cf. IIIb—IIIId). This assumption is supported by the close resemblance of the curves for XII (Fig. 2, curve 12) and XIV (Fig. 1, curve 14).

The spectrum for α -(3,4-methylenedioxyphenyl)- β -N-acetamino-propanol (XV) indicates the presence of the mesomeric system of the five membered hetero ring (VIIIb—VIIIId), the strain of which is manifested also by the difference between the curves for XIV from that for XV (Fig. 1, curve 14, resp. 15).

The extinction curve for α -(3,4-methylenedioxyphenyl)- β -N-phenyl-acetamino-propanol (XVI) is composed, in case of the mesomeric forms (XVIa—XVIc), from the individual extinction coefficient of three independent chromophores α , β and γ . In case of XVIc the chromophores β and γ possess a common system of π -electrons. Chromophore γ has in both cases less π -electrons as chromophore α ; the former increases the extinction values only at shorter wave lengths as the latter. The extinction caused by the chromophore β being negligible, the absorption of light is made up of the extinction at α and of that of γ .

In confirming this assumption, the extinction coefficients for the compound were calculated from those of XII and II, using the formula: $E = e_1 + e_2$ in which e_1 and e_2 are the extinctions for XIII and for II; E is the extinction for XVI. The calculated curve (Fig. 2, curve 16a) is in good agreement with the curve found for XVI (Fig. 2, curve 16), showing a strong additivity of the extinctions of the chromophores.

α -(3,4-methylenedioxy-phenyl)- β -N-piperonoylamino-propanol (XVII) contains independently the chromophores for XIII and for XI, α -(3,4-methylenedioxy-phenyl)- β -N-homoveratroylamino-propanol (XVIII) those

for XII and for V; α -(3,4-dimethoxy-phenyl)- β -N-veratroylamino-propanol (XIX) the chromophores for XII and V. The very good agreement of the experimental curves (Fig. 2, curves 17, 18 and 19) with those calculated (Fig. 2, curves 17a, 18a and 19a) from the extinction coefficients for compounds XIII and XI, resp. XII and V, resp. XIII and V, proved that the mutual inductive effect between the chromophores of XVII, XVIII and XIX is small. The mesomeric structures of the radicals R_1 and R_2 were already discussed. These experimental results give evidence for the additivity of the extinctions of the chromophores even in case of organic molecules of more complicated structure, attention should be called, however, to mesomeric and inductive effects.

Experimental.

The measurements of absorption spectra were carried out by A. Lózsa (2) during his dissertation. The method used was the same as reported in recent papers (3). The compounds employed were in part commercial preparations of analytical purity, in part they were prepared by Lózsa, by procedures described in the literature. All compounds were recrystallised, resp. distilled to constant melting point, resp. boiling point. All determinations were made using ethanol, the purity of which was controlled spectrographically.

Summary.

The absorption of light for the benzene nucleus is influenced inductively by the adjacent non-absorbing groups only to a small extent. In this case, the structure of the compound cannot be determined from its absorption spectrum.

The selective absorption of chromophoric groups is preserved, if they are isolated from the benzene nucleus by a group, unable to participate in the mesomeric system of the chromophores.

If the benzene nucleus is conjugated with chromophoric groups which are able to form a mesomeric system, both lose their selective absorption depending of the degree of their mesomeric tendency. It is not possible to find simple correlation of structure with absorption spectra in the latter case. The mesomeric effect of the substituents, generally, surpasses the intensity of their inductive effect.

A theoretical discussion of the probability of protomeric and electromeric structures of the investigated compounds as well in the ground state as in the excited state was made. An explanation of the absorption curves was, therefore, possible. Moreover, the effect of the substituents on the absorption of benzene derivatives could be predicted.

References.

1. M. Gerendás, E. Varga and G. Fodor: Z. physik. Chem. A. 181 (1938) 315.
2. A. Lózsa, Dissertation, Szeged, 1947.
3. A. Kiss and M. Gerendás: Acta chem. mineral. phys. Univ. Szeged. 4 (1934—35) 124, 175. 5 (1935—36) 153.
4. a) K. Wolf and W. Herold: Z. physik. Chem. B. 13 (1931) 20. b) G. Förster and I. Wagner: Z. physik. Chem. B. 35 (1937) 343. c) E. Hückel: Z. Elektrochem. 47 (1937) 732, 827. d) A. Kiss and G. Auer: Z. physik. Chem. A. 189 (1941) 344. e) A. Kiss, G. Bácskai and E. Varga: Acta chem. physica Univ. Szeged, 1 (1943) 155.

5. E. Hückel: Z. physik 72 (1931) 310. Z. physik. Chem. B. 35 (1937) 163.
6. G. Kortüm: Z. physik. Chem. B. 42 (1939) 39. Angew. Chem. 52 (1939) 369.
7. A. Hantzsch: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 64 (1931) 661.
8. V. Henri: Études de photochimie. Paris, 1919.
9. A. Hilner and P. Schorning: Z. physik. Chem. A. 167 (1933) 407. 168 (1933) 81.

We wish to express our best thanks to Dr. Zoltán Zsebök councillor of the Hungarian Ministry of Education and Culture whose financial assistance made the publication of this paper possible.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität in Szeged.
Direktor Prof. Dr. Á. Kiss.

Über die Mesomerie der Sulfogruppe.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Á. Kiss und E. Csetneky.

Einleitung.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Benzolsulfoderivate möchten die Forscher allgemein derweise erklären, dass die Sulfogruppe sich nicht in der Mesomerie des Benzolringes beteiligt. Sie unterbricht das System der konjugierten Doppelbindungen, so kann sich kein einheitliches System von π -Elektronen ausbilden. Die mit ihr verbundenen zwei Molekülhälften beeinflussen sich gegenseitig nur schwach induktiv (1a, 1b). Dieser Frage näher zu kommen wurden die Extinktionskurven einiger Benzolsulfosäure- und Diphenylsulfon-Derivate ausgemessen.

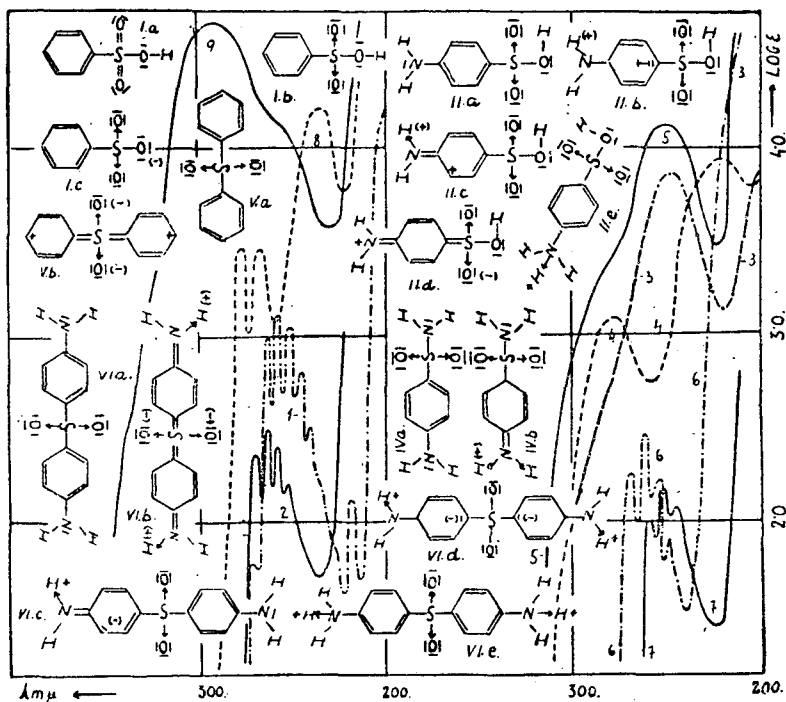
Die Derivate der Benzolsulfosäure.

Die übliche Struktur (1a) der Benzolsulfosäure (1) mit 12 äusseren Elektronen beim Schwefelatom ist möglich, da das Schwefelatom auch in der Verbindung SF_6 von 12 äusseren Elektronen umgeben ist, weiterhin ist der Schwefel kein Element der ersten Periode, wo die Elemente nur 8 äussere Elektronen haben können. Viel wichtiger ist, dass die SO_2 -Gruppe sich charakteristisch verschieden verhält, als die $\text{C}=\text{O}$ oder $\text{C}=\text{C}$ Gruppe. Es ist bis jetzt keine organische Verbindung bekannt, deren Eigenschaften für die Existenz von wahren Doppelbindungen in der SO_2 -Gruppe sprechen (1a, 2). Dies bestätigt die starke Durchlässigkeit von Dimethylsulfon, welches merklich unterhalb 180 μ absorbiert (3).

Bei der Grenzform 1b hat das Schwefelatom weder Doppelbindungen, noch einsame Elektronen. Beherrscht diese Grenzform den Grundzustand von I, so besteht die Lichtabsorption in der Anregung der in der benzoidalen Grenzstruktur befindlichen π -Elektronen des Benzolringes. Die grosse Ähnlichkeit der Extinktionskurve von I (Kurve 2) zu dieser des Benzols (Kurve 1 mit $\log \epsilon = 1$ nach oben verschoben) bekräftigt die Richtigkeit dieser Annahme. Die Verschiebung der Extinktionskurve von I nach den langen Wellen spricht für die schwache induktive Wirkung der SO_2 -Gruppe. Da die Extinktionskurven des ionisierten und nicht ionisierten

Moleküls zusammenfallen, übt auch die elektrische Ladung der SO_2 -Gruppe keine wesentliche induktive Wirkung aus, was schwer zu erklären ist.

Bei p-Aminobenzolsulfosäure (II) beteiligt sich die H_2N -Gruppe durch Elektronenabgabe in der Mesomerie des Benzolringes (IIa—IId). Mesomerisiert die SO_2 -Gruppe auch in diesem Falle nicht, d. h. fällt die Grenzform II d aus, so sind die Grenzstrukturen von II ähnlich zu dieser des Anilins (III), man erwartet also eine ähnliche Extinktionskurve (Kurve 3), wie bei Anilin (Kurve 4). Da die Extinktionskurven beider Verbindungen voneinander bedeutend abweichen, so sollte die Mesomerie der H_2N -Gruppe diese der SO_2 -Gruppe (II d) mit sich ziehen.



Im Grundzustand von p-Aminobenzolsulfosäureamid (V) ist die Mesomerie (IVa, IVb) zu dieser von II ähnlich, worauf der ähnliche Verlauf der Extinktionskurven beider Verbindungen hinweist (Kurven 3, bzw. 5). Nach Dipolmessungen sollte die Grenzform IVb im Grundzustand des Moleküls in 3% anwesend sein (4). Dies bedeutet im Einklang mit dem bei II Gesagten, dass die p-stellige H_2N -Gruppe die SO_2 -Gruppe in kleinem Masse zur Mesomerie befähigt.

In saurer Lösung bindet das Stickstoffatom der p-stelligen H_2N -Gruppe mit seinem einsamen Elektronenpaar ein Proton (Vgl. IIe), wodurch ihre Mesomerie und dadurch auch diese der SO_2 -Gruppe unterbunden wird. So bekommt man bei IV (Kurve 6) wie bei II beinahe die Extinktionskurve von I (Kurve 2). Bei Anilin erhält man aus gleichem Grunde in saurer Lösung eine zu dieser des Benzols ähnliche Extinktionskurve (Kurve 7).

Die Diphenylsulfonderivate.

Bei Diphenylsulfon (V) können im Grundzustand des Moleküls die Grenzstrukturen Va und Vb vorkommen. Beherrscht die Grenzform Va den Grundzustand des Moleküls, so erwartet man eine zu dieser von I ähnliche Extinktionskurve, welche wegen der Addition der Extinktionen der beiden Phenylkerne mit $\log \epsilon = 0.34$ höher liegt. Wenn beide Grenzformen Va und Vb anwesend sind, so entsteht ein einheitliches System von π -Elektronen und die Resonanz beider Grenzstrukturen setzt die Anregungsenergie herab, wodurch die Extinktion zunimmt und die Extinktionskurve nach den langen Wellen verschoben wird. Der Verlauf der Extinktionskurve (Kurve 8) spricht für die Richtigkeit der letzteren Annahme. Die grossen Unterschiede der Extinktionskurven von I (Kurve 2) und V (Kurve 8) können allein durch die induktive Wirkung der SO_2 -Gruppe nicht erklärt werden, da sie bei I nur eine schwache induktive Wirkung aufweist.

Im Grundzustand von pp'-Diaminodiphenylsulfon (VI) sind die Grenzformen VIa—VIc möglich, deren Resonanz und die Ausbreitung des π -Elektronensystems die Anregungsenergie herab setzt. Dementsprechend wird die Extinktionskurve (Kurve 9) zu dieser von V (Kurve 8) nach den langen Wellen verschoben.

In saurer Lösung werden die einsamen Elektronen der Stickstoffatome infolge der Anlagerung von zwei Protonen blockiert (VIe) und dadurch die Mesomerie der zwei H_2N -Gruppen unterbunden. So erhält man in 5-norm. H_2SO_4 -Lösung die Extinktionskurve von V (Kurve 8).

Zusammenfassung.

Die Struktur der Extinktionskurve von Benzolsulfosäure spricht dafür, dass die Sulfogruppe weder Doppelbindungen, noch einsame Elektronen besitzt.

Nach den Extinktionskurven der Benzolsulfosäurederivate ist die Sulfogruppe in diesen Verbindungen nur in kleinem Masse mesomeriefähig, da das Schwefelatom in seiner 5 bindigen Form mit 10 äusseren Elektron kaum existenzfähig ist.

Nach Extinktionsmessungen an Diphenylsulfon und seinen Derivaten ist die Sulfogruppe mesomeriefähig, da sie beiderseits von einem Phenylkern verbunden ist. Das Schwefelatom ist dann 6 bindig und besitzt 12 äussere Elektronen. So ist die allgemein anerkannte Annahme, dass die Sulfogruppe nicht mesomeriefähig ist, nicht stichhaltig.

Szeged, November 1947.

Schrifttum.

1. a) W. Hückel: Theor. Grundl. Org. Chem. 3. Aufl. Akad. Verlagsg. Leipzig 1940 Bd. 2. S. 235. b) B. Eistert: Tautomerie und Mesomerie F. Enke Stuttgart 1939.
2. F. Arndt u. B. Eistert: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 74 (1940) 423.
3. H. Ley u. E. Krönig: Z. physik. Chem. B. 4 (1938) 423.
4. D. W. Kumler u. J. Halverstadt: J. Amer. Chem. Soc. 63 (1942) 316.

Das Erscheinen dieser Arbeit ermöglichte die Unterstützung des Ungarischen Unterrichtsministeriums, wofür wir Herrn Priv. Dozenten Dr. Z. Zsebök, dem Leiter der Universitätssektion des Ministeriums, bestens danken.